Alfred Gaertner

Leitfähigkeitsmessungen in Phenol

Bei 50° und 97° C.

19/31
Rostock

Leitfähigkeits-messungen in Phenol

Bei 50° und 97° C.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von

Alfred Gaertner
aus Mölke i. Schles.

1931
Neuroder Zeitungs- und Druckerei-Gesellschaft m. b. H.
Neurode i. Schles.

Referent: Professor Dr. Walden.

Tag der mündlichen Prüfung 26. Januar 1931.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552721_0125

Leitfähigkeitsmessungen in Phenol.

Die bisher in Phenol vorliegenden Messungen gestatten nicht, ein einwandfreies Bild vom Verhalten gelöster Salze in diesem Solvens zu entwerfen und den spezifischen Einfluß des Phenols auf die gelösten Salze näher zu charakterisieren. Wir haben in Phenol ein Lösungsmittel vor uns, das die O H-Gruppe an den Phenylrest gekettet enthält. Es ist daher zu erwarten, daß das Phenol sich den gelösten Salzen gegenüber anders verhält, als die Alkohole. Zeitlich geordnet beschäftigten sich die bisher vorliegenden Messungen in Phenol mit folgenden Elektrolyten:

1902 Riesenfeld [1]) KJ.
1906 Werner [2]) K S C N; $Hg\,Cl_2$.
1922 Kraus und Kurtz [3]) $(CH_3)_4\,N\,J$; Na J.
1930 Dolby und Robertson [4]) $CH_3\,O\,Na$; $CH_3\,COOH$; $C_6H_2\,(NO_2)_3\,OH$; $C_6H_5\,NH_2\,HCl$; $NaO\,C_6H_5$; HCl.

Die Vergleichsmöglichkeiten dieser Elektrolyte untereinander sind gering, da die Eigenleitfähigkeit des Phenols nicht unter $\varkappa_{50} = 1.805 \cdot 10^{-7}$ lag, und die Messungen daher in höheren Verdünnungen mit großen Korrekturen behaftet sind und dementsprechend Endleitfähigkeiten nicht zu extrapolieren waren. Vorliegende Arbeit setzt sich zum Ziel, an Hand einer Schar typischer, binärer Elektrolyte das Verhalten des Phenols als Lösungsmittel näher zu erforschen. Die folgenden Salze wurden von uns untersucht.

a) Salze von quaternären Ammoniumbasen:

1) Tetramethylammoniumpikrat $(CH_3)_4\,N\,[O(C_6H_2)\,(NO_2)_3]$;
2) Tetraäthylammoniumpikrat $(C_2H_5)_4\,N\,[O(C_6H_2)\,(NO_2)_3]$;

---

[1]) Riesenfeld, Zeitschr. Phys. Chem. 41, 350 (1902).
[2]) Werner, Dissertation, Freiburg i. Br. (1906).
[3]) Kraus und Kurtz, J. Amer. chem. soc. 44, 2463 (1922).
[4]) Dolby und Robertson, J. chem. soc. 1711 (1930).

3) Tetraäthylammoniumchlorid $(C_2H_5)_4\,N\,Cl$;
4) Tetraäthylammoniumbromid $(C_2H_5)_4\,N\,Br$;
5) Tetraäthylammoniumjodid $(C_2H_5)_4\,N\,J$;
6) Tetraäthylammoniumperchlorat $(C_2H_5)_4\,N\,Cl\,O_4$;
7) Tetraäthylammoniumnitrat $(C_2H_5)_4\,N\,NO_3$;
8) Tetrapropylammoniumpikrat
$(C_3H_7)_4\,N\,[O(C_6H_2)\,(NO_2)_3]$;
9) Tetrabutylammoniumpikrat
$(C_4H_9)_4\,N\,[O(C_6H_2)\,(NO_2)_3]$;
10) Tetra-iso-amylammoniumpikrat
$iso\text{-}(C_5H_{11})_4\,N\,[O(C_6H_2)\,(NO_2)_3]$;

b) Salze von primären, sekundären und tertiären Aminen:

11) Mono-äthylammoniumpikrat
$(C_2H_5)\,NH_3\,[O(C_6H_2)\,(NO_2)_3]$;
12) Di-äthylammoniumpikrat
$(C_2H_5)_2\,NH_2\,[O(C_6H_2)\,(NO_2)_3]$;
13) Di-äthylammoniumchlorid $(C_2H_5)_2\,NH_2\,Cl$;
14) Tri-äthylammoniumpikrat
$(C_2H_5)_3\,NH\,[O(C_6H_2)\,(NO_2)_3]$;

c) Anorganische Salze:

15) Lithiumpikrat $Li\,[O(C_6H_2)\,(NO_2)_3]$;
16) Lithiumperchlorat $Li\,Cl\,O_4$;
17) Natriumpikrat $Na\,[O(C_6H_2)\,NO_2)_3]$;
18) Natriumjodid $Na\,J$;
19) Natriumphenolat $Na\,(O\,C_6H_5)$;
20) Kaliumpikrat $K\,[O(C_6H_2)\,(NO_2)_3]$:
21) Kaliumjodid $K\,J$;
22) Kaliumphenolat $K\,(O\,C_6H_5)$.
Ferner wurden untersucht:
23) Pikrinsäure $(C_6H_2)\,(NO_2)_3\,OH$;
24) Pikrinsäure, die ein Mol Wasser auf ein Mol Pikrinsäure enthielt;
25) Pikrinsäure in Phenol, das 2.64% Wasser enthielt;
26) Der Einfluß von Wasser auf die Eigenleitfähigkeit des Phenols.

In nachfolgendem Abschnitt sind die experimentellen Resultate dieser Arbeit zusammengestellt. Daran anschließend werden die daraus gezogenen Folgerungen aufgeführt.

I. Experimenteller Teil.

a) Apparatur und Reinigung des Lösungsmittels.

Leitfähigkeitsapparatur.

Das Leitfähigkeitsgefäß und der Stammlösungskolben waren aus Jenaer Geräteglas 20 hergestellt. Vor dem ersten Gebrauch wurden sie mit Wasserdampf ausgelaugt. Eine Auflösung des Glases durch Phenol ließ sich nicht feststellen. Beide Gefäße waren mit Normalschliffen No. 2 versehen, um sie mit der Destillierapparatur verbinden zu können. Das Leitfähigkeitsgefäß hatte nebenstehend abgebildete Form, (Fig. 1). Der seitliche Schenkel gewährleistet beim Umschütteln eine gute Durchmischung der Lösung. Die senkrecht stehenden Elektroden bestanden aus 0,5 mm dicken, schwach platinierten Platinblechen von 10 mm ∅, die an 0,75 mm dicken Platindrähten angeschweißt waren. Die Elektroden waren so stark gewählt, um ein Verbiegen bei etwaigem Festwerden des Phenols möglichst zu verhindern. Die Zellkonstante wurde unter Zugrundelegung der Kohlrausch'schen Leitfähigkeitswerte mit $\frac{n}{500} - \frac{n}{1000}$ KCl-Lösung bei 18° C zu 0,07484 bestimmt. Sie wurde durch wiederholte Messungen, die sich über den ganzen Zeitraum der Arbeit erstreckten, nachgeprüft und änderte sich nicht. Die einzelnen zur Messung gelangenden Verdünnungen wurden durch stufenweises Konzentrieren der

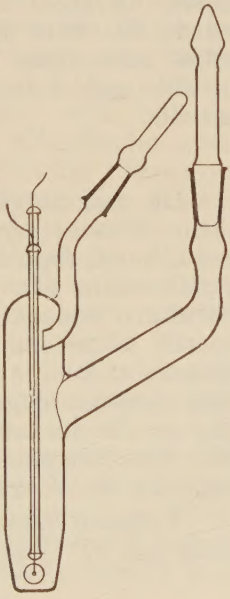

Fig. 1

Lösung im Leitfähigkeitsgefäß folgendermaßen hergestellt: Aus dem ebenfalls im Thermostaten befindlichen Stammkolben, in dem sich ungefähr $5 \cdot 10^{-4}$ $\frac{\text{Mol Salz}}{\text{Lit. Phenol}}$ befanden, wurde ein Teil zu dem im Leitfähigkeitsgefäß enthaltenen Phenol gegossen, der Stammkolben darauf im Thermostaten wieder auf 50° C erwärmt, mit einem alkoholgetränkten Tuch von dem anhaftenden Paraffin gesäubert, abgetrocknet, auf die Wage gebracht und nach einer Minute gewogen. Dadurch kamen die Wägungen immer bei annähernd gleicher Temperatur zur Ausführung. Vor dem Eingießen der Lösung in das Leitfähigkeitsgefäß mußte das Durchlaufsrohr des Stammkolbens erwärmt werden, um ein Festwerden der Lösung und eine Entmischung zu verhindern. Zur Herstellung hoher Konzentrationen fand Gefäß Fig. 2 Anwendung, das mit einem auf das Leitfähigkeitsgefäß passenden Schliff versehen war und in das das betreffende feste Salz eingewogen wurde. Nach Aufsetzen dieses Gefäßes auf das Leitfähigkeitsgefäß wurde das Salz durch das im Leitfähigkeitsgefäß befindliche Phenol durch Kippen des Gefäßes gelöst und in das Leitfähigkeitsgefäß gespült.

Fig. 2

Thermostat.

Die Leitfähigkeitsmessungen bei 50° C wurden in einem Wasserthermostaten mit selbsttätigem Rührwerk und Thermoregulator ausgeführt. Zur Vermeidung des Verdampfens war das Wasser mit einer Schicht flüssigen Paraffins bedeckt. Die Temperaturschwankungen betrugen höchstens $\mp$ 0.01° C. Jede Lösung blieb mindestens 45 Minuten im Thermostaten und wurde in dieser Zeit zweimal umgeschüttelt, um an den Wänden kondensiertes Phenol abzuspülen. Eine neue Einwage wurde erst vorgenommen, wenn zwei, 10 Minuten auseinanderliegende Messungen gleiche Leitfähigkeitswerte zeigten.

Tetraäthylammoniumpikrat gelangte außer bei 50° C noch bei 97° C zur Messung.

Schwingungsapparatur.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden nach der Methode von Kohlrausch mit den von Ulich angegebenen

Verbesserungen ausgeführt[1]). Zur Anwendung gelangte die von Herrn Dr. Storck benutzte Schwingungsapparatur[2]).

Als Vergleichswiderstände dienten Rheostaten von zusammen 630 000 Ohm, deren Fehler durch Vergleiche mit geeichten Widerständen bekannt waren und bei der Messung berücksichtigt wurden. Die Schaltung der Brücke war die übliche.

Sowohl die Kapazitäten wie Leitfähigkeitsgefäß und Widerstand konnten durch Umschalter wahlweise kommutiert werden.

Destillierapparatur.

Die zur Reinigung des Phenols verwandte Destillierapparatur bestand aus Jenaer Glas 20. Die einzelnen Teile waren durch Normalschliff Nr. 4 mit einander verbunden. Zur Verdampfung des Phenols fand ein im hiesigen Institut gebauter elektrischer Heiztopf Verwendung. In ihm war der Widerstandsdraht, der aus 0.4 mm dickem Chromnickeldraht bestand, so gewickelt, daß etwa ein Drittel in engen Windungen am Boden lag und der Rest sich über die ganze Länge des Topfes verteilte. Dadurch wurde erreicht, daß das Phenol allseitig gleichmäßig erwärmt wurde, was bei der Destillation durch Absieden von der Oberfläche unter Vermeidung der Blasenbildung im Inneren der Flüssigkeit von Vorteil war. Der Draht wurde durch eine Schicht von Wasserglas-Asbest in seiner Lage gehalten. Ein Luftmantel zwischen der inneren und äußeren Asbestschicht verringerte die Wärmeabgabe nach außen. Durch einen Regulierwiderstand konnte die Temperatur variiert werden. Das im Destillierkolben verdampfte Phenol strich durch einen Kühler, dessen Mantel mit Wasserdampf geheizt wurde, um ein Verstopfen durch Auskristallisieren des Lösungsmittels zu verhindern. An dem Kühler war ein Verteiler durch einen Normalschliff Nr. 4 drehbar befestigt, an dem sich ein Vorlaufkolben und das mit der eingewogenen Substanz beschickte Stammlösungskölbchen befanden, welches nach seiner Füllung mit Phenol gegen das Leitfähigkeitsgefäß ausgetauscht wurde.

---

[1]) Ulich, Zeitschr. phys. Chemie, Band 115 S. 377 (1925).
[2]) Storck, Dissertation Storck S. 8 (Rostock, 1929).

Reinigung des Phenols.

Zur Verwendung gelangte Phenol, das von Kahlbaum bezw. von der I. G.-Farben-Industrie bezogen wurde. Die Eigenleitfähigkeit des Kahlbaumschen Rohproduktes betrug $\varkappa_{50} = 2.2 \cdot 10^{-7}$. Die Eigenleitfähigkeit des Phenols von I. G.-Farben, das nur ein technisches Produkt war, wurde nicht bestimmt. Durch fraktionierte Destillationen ließ sich die Eigenleitfähigkeit nicht unter $\varkappa_{50} = 0.8 \cdot 10^{-7}$ herunterdrücken. Destillationsversuche unter vermindertem Druck scheiterten daran, daß die Schliffe bei 180° das Dichtungsfett in die Substanz hineinsaugten, sich auch nicht mit Graphit völlig dichten ließen, und daß durch die nicht vakuumdichten Elektrodenzuführungen des Leitfähigkeitsgefäßes feuchte Luft eingesaugt wurde, die das Lösungsmittel verdarb. Diese Schwierigkeiten wurden dadurch umgangen, daß das Phenol unter gewöhnlichem Druck durch Absieden von der Oberfläche, unter Vermeidung der Blasenbildung im Inneren der Flüssigkeit, destilliert wurde. Auf diese Weise konnte eine Eigenleitfähigkeit von $\varkappa_{50} = 0.3 \cdot 10^{-7}$ in den meisten Fällen ohne Schwierigkeit erreicht werden. Die tiefste gemessene Eigenleitfähigkeit betrug $\varkappa_{50} = 0.1305 \cdot 10^{-7}$. Die Reinigung des Rohphenols ging auf folgende Weise vor sich: Das durch Destillieren von fremden Beimengungen gereinigte Phenol wurde mit Natriumphenolat destilliert und darauf mehrere Stunden kurz unter dem Siedepunkt des Phenols gehalten, um das Wasser zu vertreiben. Nach zweimaligem fraktioniertem Abdunsten ohne Zusätze war die mittlere Fraktion so weit rein und trocken, daß sie zur Messung verwandt werden konnte. In das mit Alkohol und Aceton gereinigte und im Trockenschrank bei 130° getrocknete Leitfähigkeitsgefäß wurde Phenol eindestilliert und damit das Gefäß vorgespült. Dann erst wurde das zur Messung gelangende Lösungsmittel eindestilliert.

Lösungmittel, in dem alkylierte Pikrate gemessen worden waren, mußten erst mit Kaliumkarbonat und dann mit Natriumbisulfat destilliert werden, um die sauren und basischen Zersetzungsprodukte der Pikrate zu entfernen.

Dichtebestimmung des Phenols.

Die Dichtebestimmungen wurden in einem Kölbchen von nebenstehend abgebildeter Form (Fig. 3) ausgeführt, das an die Destillierapparatur angeschlossen werden konnte. Der Hals des Gefäßes bestand aus einem engen Glasrohr von 49 mm Länge, das mit vier Strichmarken versehen war. Das Gefäß wurde von Marke zu Marke bei 25° C geeicht. Das Volumen betrug bei

M_1 55.8646 ccm. M_3 56.414 ccm.
M_2 56.096 ccm. M_4 56.649 ccm.

Das Volumen der Kapillaren betrug 0.0160 ccm pro Millimeter. Bei der Bestimmung der Dichte des Phenols bei 50°, 67,5° und 97° wurde der kubische Ausdehnungskoeffizient des Jenaer Glases mit 0.000023 in Rechnung gesetzt und ebenfalls die Reduktion der Wägung auf den luftleeren Raum vorgenommen. In Tabelle 1 sind die Dichten des Phenols aufgeführt.

Fig. 3.

Tabelle 1.

t in Grad		
50	1.04954	1.0489[1])
67.5	1.03462	—
82.7	—	1.0213[2])
97.0	1.00775	—

Viskosität des Phenols.

Die Viskosität des Phenols wurde nach der Ausflußmethode bestimmt. Die Konstante des Gefäßes wurde durch Eichen mit Wasser bei 0°, 25° und 50° C und Aceton bei 0° und 25° C bestimmt. Sie wurde zu $5{\cdot}493 \cdot 10^{-4}$ ermittelt. In der Tabelle 2 sind die Mittelwerte der Viskositätsmessungen bei 50 und 97 C angegeben. In der letzten Spalte sind einige ältere Viskositätsmessungen aufgeführt.

[1]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, S. 244. 1912.
[2]) Eykman Rec. des trav. chim. des Pays-Bas **12** 177.

Tabelle 2.

t in Grad		
46	—	0.0386[3])
50	0.0327	0.0320[4])
51	—	0.0326[3])
54.5	—	0.0326[5])
95	—	0.0117[3])
97	0.0109	—
99	—	0.0080[6])
105	—	0.0092[3])

Leitfähigkeit der Salzlösungen.

In nachstehenden Tabellen sind die Ergebnisse der Leitfähigkeit der Salzlösungen zusammengestellt: Nur für das Tetraäthylammoniumpikrat ist die vollständige Tabelle wiedergegeben. Für die weiteren Salze werden nur die Konzentrationen, die korrigierten Äquivalentleitfähigkeiten und die Korrekturprozente angegeben.

Die Salze wurden meistens den Beständen des Institutes entnommen, mehrmals umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Bei der Herstellung der hohen Konzentrationen wurde das spezifische Volumen der Salze in Rechnung gesetzt.

Tetraäthylammoniumpikrat. Mol-Gew. 358·21.

$(C_2H_5)_4\,N.\,O(C_6H_2)\,(NO_2)_3\;\; d = 1 \cdot 4.$

In der ersten Spalte sind die Verdünnungen in Litern pro Mol, in der zweiten die Konzentrationen in Mol pro Liter, und in der dritten die Quadratwurzeln aus den Konzentrationen angegeben. Die vierte Kolonne enthält die korrigierten spezifischen Leitfähigkeiten, die fünfte die Äquivalent-Leitfähigkeiten; in der sechsten Spalte ist der prozentuale Anteil der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels an der Leitfähigkeit der Lösung aufgenommen. Die Zahlen vor der ersten Spalte geben die

[3]) Beck 1907. [4]) Thole, Mussel und Dunstan 1913. [5]) Kremann und Ehrlich 1907. [6]) Scheuer 1910. Die Angaben wurden Landolt-Börnstein's Physikalisch-Chemischen Tabellen S. 81 (1927) entnommen.

zur Verwendung gelangten Stammlösungen an. Die Eigenleitfähigkeit des Phenols bei 50° C betrug:

I. $2.765 \cdot 10^{-8}$ II. $6.818 \cdot 10^{-8}$ III. $8.366 \cdot 10^{-8}$, bei 97° C: $3.384 \cdot 10^{-8}$.

Tabelle 3. Tetraäthylammoniumpikrat.

$t = 50.0°$

	V.	$C \cdot 10^4$	$\sqrt{C} \cdot 10^2$	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ	%Cor.
I	53150	0.1881	0.4338	0.3041	16.16	9.1
I	19920	0.502	0.7083	0.7804	15.54	3.5
II	11830	0.845	0.92	1.286	15.23	5.3
III	9410	1.063	1.03	1.575	14.82	5.3
I	9196	1.087	1.042	1.602	14.73	1.7
II	5611	1.782	1.336	2.523	14.16	2.7
III	5517	1.812	1.35	2 547	14.05	3.3
I	5212	1.919	1.386	2.673	13.93	1.0
II	3446	2.901	1.70	3.864	13.32	1.8
III	3287	3.042	1.75	4.005	13.16	2.1
II	3095	3.23	1.80	4.267	13.21	1.6
I	2905	3.443	1.856	4.435	12.88	0.6
III	2514	3.978	2.0	5.04	12.67	1.7
I	1984	5.042	2.246	6.266	12.43	0.4
II	1010	9.895	3.15	11.07	11.18	0.6
II	367.3	27.23	5.22	24.31	8.93	0.3
I	280.2	35.69	5.974	29.95	8.392	0.09
I	80.34	124.5	11.16	82.21	6.606	
I	37.9	263.8	16.25	159.2	6.036	
I	20.18	495.6	22.26	290.0	5.852	
I	13.02	768.3	27.72	448.1	5.833	
I	11.31	841.2	29.74	509.1	5.758	
I	9.835	1016	31.88	593.9	5.842	
I	7.716	1296	36.0	757.7	5.846	
I	6.224	1606	40.1	935.4	5.944	
I	5.481	1824	42.72	1069	5.861	
I	4.785	2089	45.72	1207	5.773	
I	4.001	2500	50.0	1439	5.757	
I	3.509	2850	53.4	1627	5.731	
I	3.091	3234	56.87	1848	5.714	
I	2.836	3526	59.37	1990	5.645	
I	2.532	3950	62.85	2216	5.623	

$t = 97.0^{c}$

	V.	$C \cdot 10^4$	$\sqrt{C} \cdot 10^2$	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ	%Cor.
I	45130	0.2206	0.4697	1.069	48.47	3.2
I	30680	0.326	0.571	1.55	47.54	2.2
I	18980	0.527	0.726	2.446	46.43	1.4
I	12220	0.8185	0.9046	3.727	45.52	0.9
I	4938	2.025	1.423	8.511	42.03	0.4
I	320.4	29.13	5.398	74.8	25.68	

Tetramethylammoniumpikrat.
Mol-Gew. 302.15. $(CH_3)_4$ N. O (C_6H_2) $(NO_2)_3$ d = 1.42.
Drei Stammlösungen. (Tabelle 4.)
Eigenleitfähigkeit: I. $9.174 \cdot 10^{-8}$ II. $8.524 \cdot 10^{-8}$
III. $4.511 \cdot 10^{-8}$.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
0.5018	15.8	11.6	4.49	12.05	1.7
0.6633	15.55	8.3	6.813	10.67	1.2
0.926	15.4	6.4	21.45	8.243	0.3
1.109	14.72	5.2	79.87	6.005	
1.762	13.9	3.5	191.1	5.15	
1.829	14.02	3.6	433.5	4.804	
3.503	12.47	2.1	740.4	4.488	
4.047	11.95	1.8			

Tetraäthylammoniumchlorid. Mol-Gew. 165.63.
$(C_2H_5)_4$ N. Cl d = 1.2.
Zwei Stammlösungen. (Tabelle 5.)
Eigenleitfähigkeit: I. $2.308 \cdot 10^{-8}$ II. $2.21 \cdot 10^{-8}$.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
0.1323	17.59	9.5	2.799	11.8	0.7
0.3361	17.07	4.0	3.857	10.54	0.6
0.7074	15.55	2.0	5.685	9.488	0.4
0.73	15.32	1.9	9.462	8.638	
1.039	14.3	1.5	26.99	6.046	
1.305	13.9	1.3	51.37	4.948	
1.711	12.93	1.0	86.12	4.298	
1.799	13.13	0.9	240.3	3.591	
2.049	12.37	0.9	388.2	3.563	

Tetraäthylammoniumbromid. Mol-Gew. 210.09.
$(C_2H_5)_4$ N. Br d = 1.35.

Zwei Stammlösungen. (Tabelle 6.)

Eigenleitfähigkeit: I. $2.684 \cdot 10^{-8}$ II. $1.873 \cdot 10^{-8}$.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
0.2029	16.91	7.8	6.926	9.18	0.4
0.2819	16.59	4.0	14.25	7.185	
0.7305	15.22	2.5	51.35	4.923	
1.284	14.11	1.5	125.9	3.962	
1.702	13.4	1.2	184.8	3.734	
2.048	12.76	0.7	271.9	3.587	
2.525	12.22	0.9	354.8	3.579	
4.982	10.02	0.4	458.1	3.595	
5.232	9.97	0.5			

Tetraäthylammoniumjodid. Mol-Gew. 257.01.
$(C_2H_5)_4$ N. J Dichte = 1.56.

Drei Stammlösungen. (Tabelle 7.)

Eigenleitfähigkeit: I. $4.567 \cdot 10^{-8}$ II. $5.63 \cdot 10^{-8}$
III. $1.896 \cdot 10^{-7}$.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
0.3821	16.49	7.3	4.487	9.97	4.1
0.9378	14.73	3.3	5.64	9.23	3.6
1.605	13.54	2.1	6.885	8.53	3.2
1.821	13.0	8.0	13.61	7.15	0.6
2.451	12.15	1.5	19.06	6.23	1.6
2.911	11.34	1.7	51.26	4.72	0.2
3.116	11.28	5.4	136.6	3.8	
3.178	11.26	1.3	190.4	3.61	
3.762	10.69	1.1			

Tetraäthylammoniumperchlorat.

Mol-Gew. *229.63.*

$(C_2H_5)_4$ N. Cl O_4 d = 1.2.

Zwei Stammlösungen. (Tabelle 8.)

Eigenleitfähigkeit: I. $7.137 \cdot 10^{-8}$ II. $2.079 \cdot 10^{-8}$.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
0.4137	16.89	9.8	3.077	11.5	2.0
0.473	16.66	2.3	3.337	10.04	0.6
0.6648	16.41	6.5	5.206	9.7	0.4
0.9537	15.31	4.9	6.852	8.88	
1.093	14.76	1.1	8.628	8.24	
1.365	14.11	3.7	24.6	5.81	
1.451	13.91	1.0	47.69	4.85	
2.16	12.52	0.8	124.4	3.67	
2.343	12.3	2.5	207.1	3.41	

Tetraäthylammoniumnitrat. Mol-Gew. 192.18.

$(C_2H_5)_4$ N. NO_3.

Zwei Stammlösungen. (Tabelle 9.)

Eigenleitfähigkeit: I. $3.492 \cdot 10^{-8}$ II. $2.822 \cdot 10^{-8}$.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
0.312	17.36	5.4	5.977	10.55	0.6
0.5984	16.71	2.8	6.858	9.974	0.4
1.003	15.51	1.8	7.986	9.5	0.4
1.187	15.18	1.7	9.063	9.189	
1.41	14.69	1.7	18.81	7.743	
1.514	14.54	1.2	73.75	5.035	
1.867	13.92	1.4	172.2	4.219	
2.346	13.16	1.1	282.3	4.082	
2.361	13.22	0.9	428.9	3.965	
4.628	11.15	0.5	556.4	4.003	

Tetra-n-propylammoniumpikrat.

Mol-Gew. 414.27.

$(C_3H_7)_4$ N. $[O(C_6H_2)\ (NO_2)_3]$ d = 1.5.

Zwei Stammlösungen. (Tabelle 10.)

Eigenleitfähigkeit: I. $7.48 \cdot 10^{-8}$ II. $1.115 \cdot 10^{-7}$.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
0.69	13.18	8.4	2.276	11.81	2.8
0.8973	12.91	9.9	3.135	11.33	3.1
1.026	12.73	5.9	3.823	11.0	2.7
1.391	12.35	4.4	5.977	10.38	1.2
1.764	12.26	3.5	12.24	9.12	0.7
1.93	11.98	4.8	25.51	7.95	0.4

Tetra-n-butylammoniumpikrat.

Mol-Gew. 470.33.

$(C_4H_9)_4$ N. $[O(C_6H_2)\ (NO_2)_3]$

Zwei Stammlösungen. (Tabelle 11.)

Eigenleitfähigkeit: I. $8.627 \cdot 10^{-8}$ II. $8.262 \cdot 10^{-8}$.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
1.002	11.48	7.2	50.12	6.48	
1.022	11.5	7.3	79.05	5.97	
1.136	11.4	6.7	101.2	5.74	
1.342	11.35	5.7	182.6	5.22	
1.488	11.15	5.0	265.8	5.1	
1.836	11.04	4.3	338.5	4.88	
2.018	11.0	3.7	479.0	4.734	
2.249	10.81	3.5	526.9	4.702	
2.348	10.83	3.7	593.3	4 655	
2.673	10.6	3.0	692.5	4.598	
7.911	9.29	1.2	834.3	4.501	
15.63	8.11	1.0	945.9	4.418	
16.97	8.01	0.6	1030	4.404	
30.7	7.07	0.4	1228	4.425	

Tetra-iso-amylammoniumpikrat.
Mol-Gew. 526.4 iso-$(C_5H_{11})_4$ N. $[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$ d = 1.28.

Drei Stammlösungen. (Tabelle 12.)

Eigenleitfähigkeit: I. $6.36 \cdot 10^{-8}$ II. $8.872 \cdot 10^{-8}$.
III. $1.385 \cdot 10^{-8}$.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
0.8388	11.13	6.9	4.974	9.51	1.3
1.169	10.86	7.0	9.23	8.61	0.8
1.252	10.9	4.7	24.06	7.23	0.4
1.71	10.6	4.9	55.54	6.19	
2.03	10.52	3.0	95.1	5.65	
2.182	10.39	3.9	241.7	5.032	
2.724	10.2	2.3	399.9	4.751	
3.93	9.77	1.7	586.4	4.608	

Mono-äthylammoniumpikrat. Mol-Gew. 274.11.
C_2H_5. NH_3 $[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$ d = 1.6.

Zwei Stammlösungen. (Tabelle 13.)

Eigenleitfähigkeit: I. $2.031 \cdot 10^{-8}$ II. $2.438 \cdot 10^{-8}$.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
0.1427	9.9	14.14	2.961	4.63	1.8
0.1666	9.74	15.3	3.922	4.25	1.2
0.3477	8.6	8.3	4.057	4.16	1.5
0.5094	7.97	7.7	6.916	3.43	0.9
0.8128	7.09	4.4	9.87	2.98	0.7
0.9245	6.71	4.0	28.93	1.96	0.4
1.133	6.4	2.9	105.0	1.26	
1.269	6.09	3.2	221.6	1.025	
1.355	6.08	2.5	273.8	0.935	
1.78	5.59	2.0	507.8	0.911	
1.876	5.45	2.4	674.5	0.909	

Di-äthylammoniumpikrat. Mol-Gew. 302.14.

$(C_2H_5)_2\,NH_2\,[O(C_6H_2)\,(NO_2)_3]$ d = 1.36.

Zwei Stammlösungen. (Tabelle 14.)

Eigenleitfähigkeit: I. $4.692 \cdot 10^{-8}$ II. $3.852 \cdot 10^{-8}$.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
0.2745	13.11	10.7	1.754	7.532	3.6
0.4789	11.56	8.5	1.945	7.515	2.6
0.4814	11.01	7.3	2.453	6.916	2.3
0.6536	9.506	7.6	2.63	6.785	2.1
0.6546	10.24	5.3	2.868	6.488	2.5
0.9101	9.23	4.6	4.13	5.765	2.0
0.9972	8.908	5.3	11.54	3.988	1.0
1.243	8.402	3.7	65.15	1.944	0.4
1.25	8.247	4.6	121.9	1.755	
1.515	7.973	3.2	197.1	1.547	
1.579	8.007	3.0	362.4	1.353	

Di-äthylammoniumchlorid. Mol-Gew. 109.56.

$(C_2H_5)_2\,NH_2 \cdot Cl$ d = 1.2.

Eine Stammlösung. (Tabelle 15.)

Eigenleitfähigkeit: $1.60 \cdot 10^{-8}$.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
0.641	7.863	3.2	85.13	1.123	
0.9603	6.728	2.5	237.3	0.843	
2.551	4.638	1.4	311.1	0.810	
3.804	3.928	1.1	630.5	0.794	
4.246	3.798	1.0	1022.0	0.885	
9.179	2.765	0.6	1366	0.985	
14.42	2.394	0.5			

Tri-äthylammoniumpikrat. Mol-Gew. 330.18.
$(C_2H_5)_3$ NH. $[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$ d = 1.326.
Zwei Stammlösungen. (Tabelle 16.)
Eigenleitfähigkeit: I. $1.813 \cdot 10^{-8}$ II. $5.535 \cdot 10^{-8}$.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
0.1094	16.05	10.3	3.539	8.76	0.6
0.43	14.2	3.0	5.546	7.65	1.0
0.7444	13.05	1.9	14.68	5.56	0.7
1.046	11.9	4.6	39.15	4.15	
1.217	11.72	1.3	95.9	3.19	
1.545	10.6	3.4	243.4	2.6	
1.849	10.15	3.0	342.9	2.48	
1.923	10.48	0.9	450.9	2.42	
3.108	8.94	2.0			

Lithiumpikrat. Mol-Gew. 234.98.
$Li \cdot [O(C_6H_2)(NO_2)_3]$ d = 1.7.
Zwei Stammlösungen. (Tabelle 17.)
Eigenleitfähigkeit: I. $5.80 \cdot 10^{-8}$ II. $5.706 \cdot 10^{-8}$.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
1.559	0.87	42.9	6.172	0.33	28.5
2.128	0.67	40.7	7.209	0.248	31.9
3.185	0.52	34.0	8.64	0.224	29.4
3.987	0.45	32.5	11.37	0.191	26.2
4.884	0.39	30.5	22.34	0.141	18.2
5.584	0.29	35.7			

Natriumpikrat. Mol-Gew. 251.04.
$Na \cdot [O(C_6H_2)(NO_2)_3.]$
Eine Stammlösung. (Tabelle 18.)
Eigenleitfähigkeit: $2.237 \cdot 10^{-8}$.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
0.6167	1.95	18.2	3.076	1.01	7.2
1.003	1.63	13.4	3.657	0.93	6.6
1.749	1.3	9.8	4.358	0.88	5.3
1.932	1.25	9.3	9.97	0.6	3.8
2.298	1.15	8.4	13.98	0.51	3.1

Kaliumpikrat. Mol-Gew. 267.14.
K. $[O(C_6H_2)(NO_2)_3.]$
Eine Stammlösung. (Tabelle 19.)
Eigenleitfähigkeit: $1.305 \cdot 10^{-8}$.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
0.08845	(9.736)	15.0	1.468	3.501	2.5
0.2258	7.348	7.8	3.013	2.636	1.6
0.4677	5.657	4.9	12.51	1.091	0.9
0.8941	4.393	3.3			

Natriumjodid. Mol-Gew. 149.92.
Na J.
Drei Stammlösungen. (Tabelle 20.)
Eigenleitfähigkeit: I. $1.902 \cdot 10^{-8}$ II. $1.307 \cdot 10^{-7}$.
III. $1.50 \cdot 10^{-7}$.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
0.0878	(11.74)	18.4	4.527	3.335	8.6
0.1752	10.59	10.2	6.795	2.932	7.5
0.3263	9.177	6.3	7.672	2.973	6.2
0.5588	7.907	4.3	8.364	2.711	6.6
1.011	6.501	2.9	9.08	2.808	5.4
1.366	5.87	2.4	10.16	2.519	5.9
2.302	4.414	1.9	11.58	2.401	4.7
2.911	3.878	11.6	13.93	2.247	4.2
3.319	3.748	12.1	14.42	2.226	4.2
4.219	3.482	10.2			

Kaliumjodid. Mol-Gew. 166.02
K J.
Zwei Stammlösungen. (Tabelle 21.)
Eigenleitfähigkeit: I. $2.033 \cdot 10^{-8}$ II. $2.174 \cdot 10^{-8}$.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
0.1527	11.88	11.2	1.584	6.137	2.1
0.3253	10.18	6.1	2.119	5.337	1.9
0.3838	9.521	5.6	2.88	4.906	1.4
0.6588	8.299	3.7	6.882	3.476	0.8
1.086	7.039	3.6	9.018	3.063	0.7
1.41	6.32	2.4	24.02	2.083	0.4

Lithiumperchlorat. Mol-Gew. 106.4.
$Li.\ Cl\ O_4$.

Eine Stammlösung. (Tabelle 22.)

Eigenleitfähigkeit: $4.621 \cdot 10^{-8}$.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
0.9661	6.033	7.9	12.59	2.368	1.5
1.678	5.032	5.5	43.25	1.481	0.7
3.548	3.873	4 3	100.3	1.073	0.4
4.74	3.483	2.8	322.1	0.77	0.2
8.676	2.757	2.1			

Natriumperchlorat und Kaliumperchlorat waren in Phenol unlöslich.

Natriumphenolat. Mol-Gew. 116.04.
$Na.\ O\ C_6H_5$.

Zwei Stammlösungen. (Tabelle 23.)

Eigenleitfähigkeit: I. $2.204 \cdot 10^{-8}$ II. $2.402 \cdot 10^{-8}$.

Reines Natriumphenolat von Schuchardt wurde mehrere Male aus Aceton umkristallisiert, im Vakuum über Schwefelsäure und dann bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

(Tabelle 23). Natriumphenolat.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
0.2116	9.35	11.11	11.62	1.939	0.9
0.4298	6.607	8.3	49.72	1.061	0.4
0.643	6.134	5.8	83.62	0.862	
0.9001	5.084	5.2	173.0	0.662	
1.165	4.94	3.8	327.3	0.542	
1.657	4.111	3.5	527.8	0.487	
2.773	3.598	2.2	674.7	0.472	
2.867	3.364	2.5	825.8	0.465	
6.162	2.538	1.4	1128.0	0.462	
6.606	2.423	1.5	1383.0	0.470	
9.752	2.064	1.2			

Kaliumphenolat. Mol-Gew. 132.14.

$K.O C_6H_5$

Zwei Stammlösungen. (Tabelle 24.)

Eigenleitfähigkeit: I. $1.603 \cdot 10^{-8}$ II. $1.573 \cdot 10^{-8}$.

Reines Kaliumphenolat von Schuchardt wurde mehrere Male aus Aceton umkristallisiert, im Vakuum über Schwefelsäure und dann bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

(Tabelle 24) Kaliumphenolat.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
0.181	11.83	7.5	4.0	4.513	0.9
0.3622	10.42	4.2	6.639	3.597	0.7
0.3973	9.67	4.2	8.478	3.41	0.6
0.6389	8.345	3.0	11.13	2.98	0.5
0.7891	7.945	2.5	88.06	1.45	
1.107	6.945	2.1	203.2	1.067	
1.75	6.292	1.4	379.8	0.98	
3.759	4.507	0.9	722.4	0.925	

Pikrinsäure. Mol-Gew. 229.05.

$(C_6H_2)(NO_2)_3OH$.

Zwei Stammlösungen. (Tabelle 25.)

Eigenleitfähigkeit: I. $2.327 \cdot 10^{-8}$ II. $3.539 \cdot 10^{-8}$.

$C \cdot 10^4$	$\varkappa \cdot 10^8$ [1])	$\Lambda_{unkorr.}$	$\Lambda_{korr.}$
0.1398	4.427	3.166	0.54
0.6248	3.571	0.5715	0.199
1.156	5.035	0.4355	0.129
3.497	5.092	0.146	0.0454
4.79	3.910	0.08145	0.0331
25.98	5.683	0.02187	0.00827
116.9	5.988	0.00598	0.00302
402.0	8.701	0.002164	0.00128
877.8	10.09	0.00115	0.000746

[1]) Unter $\varkappa \cdot 10^8$ sind die unkorrigierten spezifischen Leitfähigkeiten angegeben.

Pikrinsäure mit ein Mol Wasser auf ein Mol Pikrinsäure.

Eine Stammlösung. (Tabelle 26.)

Eigenleitfähigkeit: $1.795 \cdot 10^{-8}$.

$C \cdot 10^4$	Λ	$\varkappa \cdot 10^8$ [1])	$C \cdot 10^4$	Λ	$\varkappa \cdot 10^8$ [1])
0.1056	0.777	2.616	31.13	0.00987	4.867
0.7702	0.225	3.527	234.6	0.00297	8.763
7.069	0.0421	3.778			

Pikrinsäure in Phenol, das 2,64 % Wasser enthielt.

(Tabelle 27.)

Eigenleitfähigkeit: $9.523 \cdot 10^{-8}$.

$C \cdot 10^4$	Λ	$\varkappa \cdot 10^8$ [1])	$C \cdot 10^4$	Λ	$\varkappa \cdot 10^8$ [1])
10.36	0.0601	15.78	428.8	0.00648	37.29
65.21	0.021	23.24			

Einfluß von Wasser auf die Leitfähigkeit des Phenols.

Zu Phenol, dessen Eigenleitfähigkeit $\varkappa_{50} = 1.828 \cdot 10^{-8}$ betrug, wurde Leitfähigkeitswasser zugesetzt und die Zunahme der Leitfähigkeit bestimmt. Die erste Spalte enthält die Konzentration von Wasser in Mol pro Liter Die zweite die Verdünnung in Litern pro Mol. In der letzten Spalte sind die spezifischen Leitfähigkeiten aufgenommen.

(Tabelle 28.)

$C \cdot 10^4$	V	$\varkappa \cdot 10^8$ [1])	$C \cdot 10^4$	V	$\varkappa \cdot 10^8$ [1])
6.003	1665	2.413	878.4	11.39	2.972
27.45	364.3	2.505	4814	2.77	4.665
94.79	105.4	2.697	12160	0.822	9.523
229.0	43.66	2.732			

[1]) Unter $\varkappa \cdot 10^8$ sind die unkorrigierten spezifischen Leitfähigkeiten angegeben.

Die Messungen zeigen, daß die hohe Eigenleitfähigkeit des Phenols, wie sie teilweise von früheren Autoren angegeben wird, wohl nicht auf den Wassergehalt des Lösungsmittels zurückzuführen ist, sondern eher auf Zersetzungsprodukte, die bei der Destillation des Phenols entstehen.

Zum Vergleich mit den in den Tabellen 20, 21 und 23 wiedergegebenen Meßresultaten, seien die Messungen anderer Autoren an dieser Stelle aufgeführt.

Zu Tabelle 21: Riesenfeld gibt die Leitfähigkeit von Kaliumjodid in Phenol bei 48° C mit folgenden Werten an:

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
2.02	5.30	42.1
10.1	3.10	14.4
50.5	1.22	7.3

Diese Werte stimmen, wenn man von dem Temperaturunterschied absieht, mit den in dieser Arbeit (vergl. Tab. 21) gefundenen überein.

Zu Tabelle 20: Die Messungen von Kraus und Kurtz zeigen in den höheren Verdünnungen wenig Übereinstimmung mit den in Tabelle 20 gefundenen Werten. Allerdings sind die Messungen in den hohen Verdünnungen mit erheblichen Korrekturen verbunden, wodurch ein zu niedriger Verlauf der Kurve verständlich wird. Im Folgenden soll die Messung aufgeführt werden:

Na J.
Eigenleitfähigkeit: $1.8047 \cdot 10^{-7}$.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
1.134	4.883	32.6	8.648	2.656	7.9
2.288	4.127	19.1	16.757	2.088	5.2
4.185	3.426	12.6			

Zu Tabelle 23: Die Messungen von Dolby und Robertson an Natriumphenolat stimmen mit unseren Messungen in den höheren Konzentrationen überein.

Zur Erläuterung seien die Ergebnisse dieser Forscher hier aufgeführt.

$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.	$C \cdot 10^4$	Λ	% Cor.
4.382	1.62	—	220.3	0535	—
23.18	1.12	—	835.2	0.398	—

Die Leitfähigkeitsmessungen, die diese beiden Forscher an Pikrinsäure vorgenommen haben, stimmen mit den Resultaten dieser Arbeit nicht überein. Die Äquivalentleitfähigkeiten nach den Messungen von Dolby und Robertson sind ungefähr 10 bis 100 Mal größer als die in dieser Arbeit aufgeführten Werte. Da keine Eigenleitfähigkeit angegeben war, konnten Vergleiche nicht angestellt werden.

Äquivalentleitfähigkeiten bei runden Konzentrationen.

Tabelle 29 zeigt die Äquivalentleitfähigkeiten bei runden Konzentrationen, deren Werte im $\Lambda - \sqrt{c}$-Koordinatensystem ermittelt wurden. Die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung wurde graphisch nach dem Quadratwurzelgesetz extrapoliert. Die eingeklammerten Werte wurden aus den weiter unten berechneten Ionenbeweglichkeiten ermittelt, da bei diesen schwachen Salzen bei den von uns gemessenen Konzentrationen die Kurve noch nicht geradlinig verlief.

Tabelle 29.

Λ-werte bei runden Konzentrationen.

Salz	t^0	$v=\infty$	20000	10000	5000	2000	1000	500	200	100	50	20	10
$(CH_3)_4 N Pi$ . . .	50	18.05	15.85	14.9	13.7	11.5	10.0	8.45	6.65	5.7	5.15	4.7	—
$(C_2H_5)_4 N Pi$ . . .	50	17.15	15.6	14.9	13.95	12.45	11.2	9.7	7.9	6.8	6.3	5.85	5.8
» . . .	97	51.4	46.6	44.8	42.1	37.6	33 1	27.6	—	—	—	—	—
$(C_2H_5)_4 N Cl$ . . .	50	17.8	15.2	14.05	12.5	9.8	8.0	6.4	5.0	4.1	3.7	—	—
$(C_2H_5)_4 N Br$ . . .	50	18.7	15.85	14.6	13.0	10.2	8.25	6.45	5.0	4.1	3.7	3.6	—
$(C_2H_5)_4 N J$	50	19.3	16.0	14 6	12.8	9.6	7.75	6.2	4.7	4.0	3.1	—	—
$(C_2H_5)_4 N ClO_4$.	50	20.2	16.65	15.1	13.05	9.9	7.9	6.2	4.6	3.9	3.45	—	—
$(C_2H_5)_4 N NO_3$ . .	50	19.7	16.75	15.5	13.8	10.97	9.05	7.6	5.9	4.65	4.2	4.0	—
$(C_3H_7)_4 N Pi$ . . .	50	14.9	—	12.8	11.95	10.67	9.6	8.35	—	—	—	—	—
$(C_4H_9)_4 N Pi$ . . .	50	13.1	—	11 5	10 9	9 9	8.9	7.7	6.45	5.75	5.2	4.75	4.4
iso-$(C_5H_{11})_4 N Pi$	50	12.5	—	11.05	10.45	9.45	8.5	7.5	6.3	5.6	5.15	4.75	—
$C_2H_5 NH_3 Pi$ . . .	50	—.	8.1	6.65	5.5	3.96	3.0	2.3	1.5	1.25	1.05	0.9	—
$(C_2H_5)_2 NH_2 Pi$ . .	50	18.3	11.2	8.9	7.3	5.4	4.25	3.2	2.15	1.8	1.55	—	—
$(C_2H_5)_2 NH_2 Cl$.	50	(18.9)	—	6.15	5.15	3.6	2.8	2.1	1.3	1.05	0.9	0.7	0.85
$(C_2H_5)_3 N H Pi$.	50	17.8	13.75	12.0	10.05	7.95	6.4	5.05	3.85	3.2	2.75	—	—
Li Pi	50	—	—	—	0.65	0.35	0.2	0.15	—	—	—	—	—
$LiClO_4$	50	—	7.25	6 0	4.8	3.43	2.6	2.0	1.3	1.1	0.95	—	—
NaPi	50	(13.4)	2.55	1.6	1.25	0.85	0.6	—	—	—	—	—	—
NaJ	50	15.5	8.1	6.5	4.95	3.25	2.6	—	—	—	—	—	—
$NaOC_6H_5$	50	(15.5)	6.75	5.2	4.05	2.85	2.1	1.55	1.05	0.8	0.65	0.5	0.45
KPi	50	(14.4)	5.6	4.15	3.15	2.05	1.3	—	—	—	—	—	-
KJ	50	16.5	8.85	7.15	5.6	3.95	2.95	2.25	—	—	—	—	—
KOC_6H_5	50	16.5	8.9	7.2	5.7	4.1	3.15	2.4	1.55	1.4	1.1	0.95	—

Die Abweichungen der Grenzwerte betragen bei den starken Salzen ± 0,05, bei den schwachen Salzen ± 0,1—0,3.

In den Figuren 4 bis 7 sind die Salze zusammengestellt.

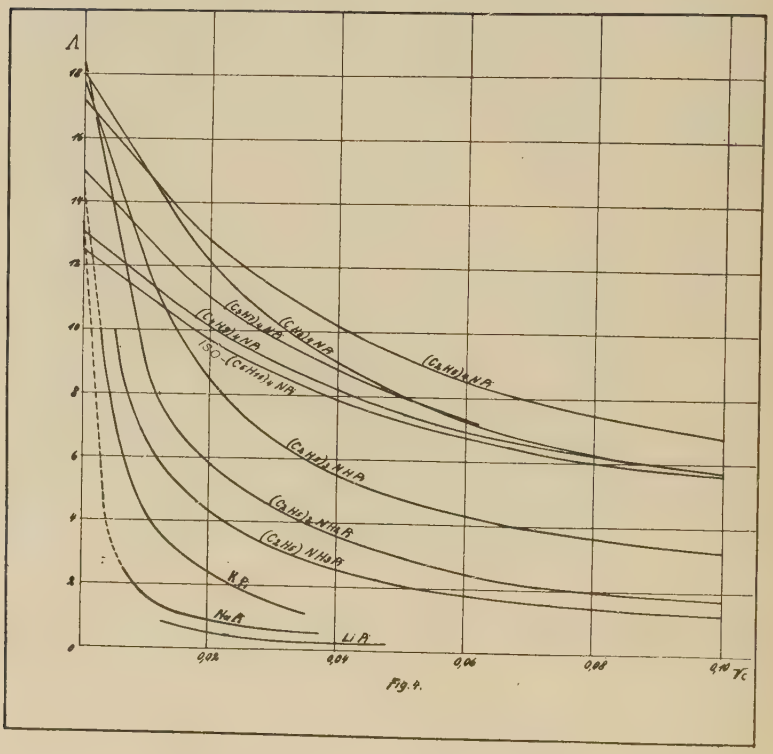

Fig. 4.

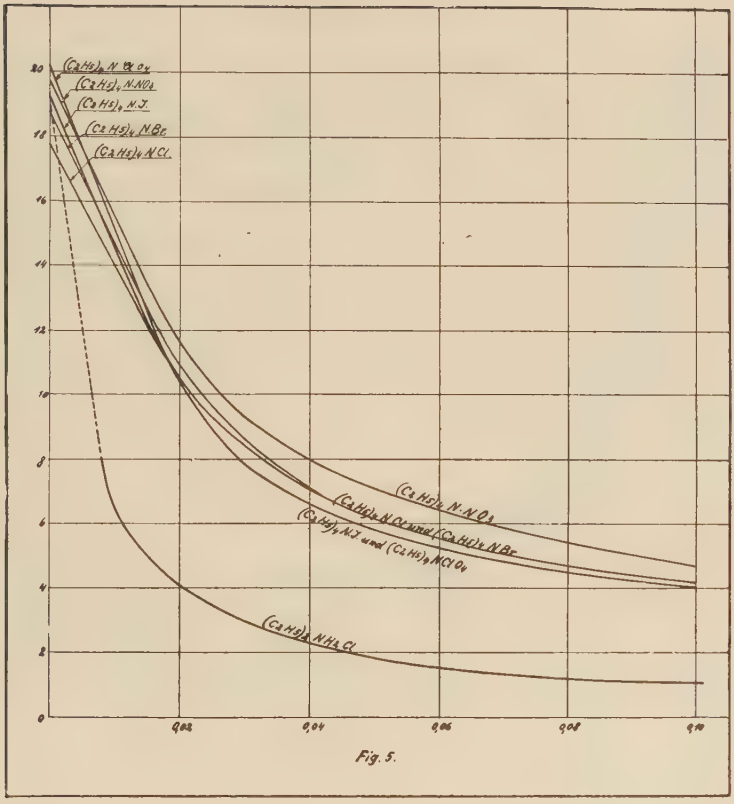
(C2H5)4 N Cr O4
(C2H5)4 N NO3
(C2H5)4 N J
(C2H5)4 N Br
(C2H5)4 N Cl
(C2H5)4 N NO3
(C2H5)4 N Cl und (C2H5)4 N Br
(C2H5)4 N J und (C2H5)4 N Cl O4
(C2H5)4 NH4 Cl
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
0,02
0,04
0,06
0,08
0,10

Fig. 5.

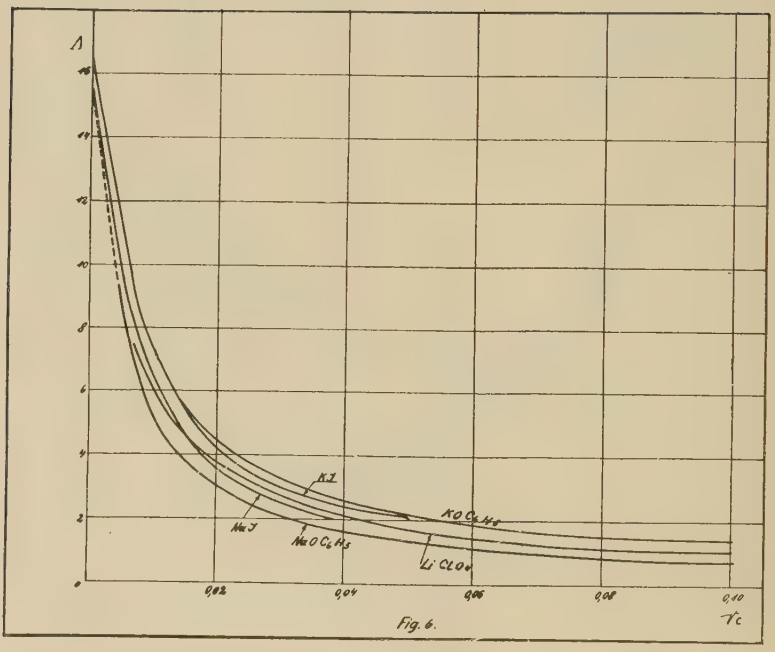

Fig. 6.

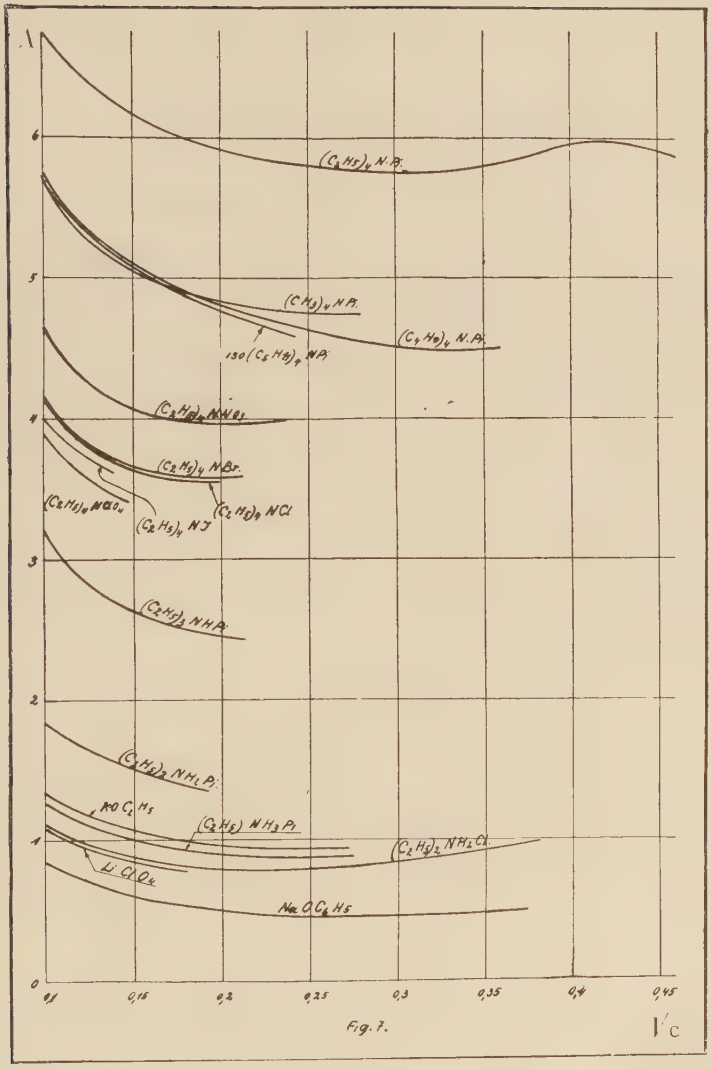
Λ
6
5
4
3
2
1
0
$(C_2H_5)_4NPi$
$(CH_3)_4NPi$
$(C_4H_9)_4NPi$
$130(C_5H_9)_4NPi$
$(C_2H_5)_4NNO_3$
$(C_2H_5)_4NBr$
$(C_2H_5)_4NCl$
$(C_2H_5)_4NClO_4$
$(C_2H_5)_4NJ$
$(C_2H_5)_3NHPi$
$(C_2H_5)_2NH_2Pi$
$NaOC_2H_5$
$(C_2H_5)NH_3Pi$
$(C_2H_5)_2NH_2Cl$
$LiClO_4$
$NaOC_2H_5$
0,1
0,15
0,2
0,25
0,3
0,35
0,4
0,45
1/c

Fig. 7.

Theoretischer Teil.

1. Ermittlung der Grenzleitfähigkeit.

Das Quadratwurzelgesetz von Kohlrausch, das durch Debye und Hückel [1]) theoretisch begründet wurde, ist eine geeignete Methode, um die Grenzleitfähigkeiten in nichtwässrigen Solvenzien zu ermitteln. Zahlreiche frühere Arbeiten [2]) bestätigen die Gültigkeit dieses Gesetzes für Lösungsmittel verschiedenster Dielektrizitätskonstanten. Zur Prüfung dieses Gesetzes in Phenol wurde das Tetraäthylammoniumpikrat gewählt.

In Tabelle 30 sind die gemessenen Λ-Werte ($\Lambda_{ger.}$), den nach der Quadratwurzelformel $\Lambda_\infty = \Lambda_v + a\sqrt{c}$ berechneten ($\Lambda_{ber.}$) gegenübergestellt. V. ist die Verdünnung in Litern pro Mol; die vierte Spalte gibt die Differenz der gemessenen von den berechneten Werten an. $\Lambda_\infty = 17{,}15$ [3]); $a = 228{,}9$ [4]).

Tabelle 30.

$V = \frac{1}{c}$	$\Lambda_{ger.}$	$\Lambda_{ber.}$	Diff.
53150	16.16	16.16	0.0
19920	15.54	15.53	+0.01
9410	14.82	14.80	+0.02
9196	14.73	14.77	−0.04
5611	14.16	14.11	+0.05
5517	14.05	14.06	−0.01
5212	13.93	12.97	−0.04

[1]) Debye und Hückel, Physikal. Zeitschr. **24,** 320 (1923).
[2]) Vgl. Walden u. Ulich, Z. physikal. Chem. **114,** 297 (1925). Walden, Ulich und Busch, Z. physikal. Chem. **123,** 455 (1926). Walden und Busch, Z. physikal. Chem. **140,** 103 (1929). Walden und Birr, Z. physikal. Chem. **144,** 295 (1929); **153,** 1 (1931).
[3]) Vgl. Tabelle 29. [4]) Vgl. Tabelle 43, S. 39.

Tabelle 30.

$V=\frac{1}{C}$	$\Lambda_{gef.}$	$\Lambda_{ber.}$	Diff.
3446	13.32	13.26	+0.06
3287	13.16	13.14	+0.02
2905	12.88	12.90	−0.02
2514	12.67	12.57	+0.1
1984	12.43	12.01	+0.42
1010	11.18	9.94	+1.24

Mit Ausnahme der drei letzten Punkte stimmen die gemessenen Äquivalentleitfähigkeiten mit den berechneten gut überein. Von etwa V = 2500 Litern an weichen die gemessenen Werte von den berechneten erheblich ab. Das gleiche Ergebnis zeigt sich bei der Nachprüfung der übrigen vollständig alkylierten Ammoniumbasen, die bis etwa V = 5000 Liter geradlinig verlaufen.

Nach Walden[1]) läßt sich die untere Grenze der Quadratwurzelgeraden durch die Waldensche Formel[2]) $\varepsilon \sqrt[3]{V_V} = K$ berechnen. Setzt man $\varepsilon = 14$[3]) und $K = 275$[4]), so ergibt sich für die Verdünnung, bei der ein Abbiegen der Quadratwurzelgeraden stattfindet, annähernd 7500 Liter.

Die starken Salze lassen sich demnach nach dem Quadratwurzelgesetz graphisch extrapolieren.

Die Salze nicht vollständig alkylierter Ammoniumbasen und die anorganischen Salze biegen schon in erheblich höheren Verdünnungen von der Quadratwurzelgeraden ab. Bei den Salzen: Monoäthylammoniumpikrat, Lithiumpikrat, Lithiumperchlorat, Natriumphenolat, Natriumpikrat und Kaliumpikrat konnte ein Grenzwert graphisch nicht extrapoliert werden, da die Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes bei diesen Salzen erst in Ver-

[1]) Walden, Z. physikal. Chem. **140**, 104 (1929).

[2]) Walden, Z. physikal. Chem. **54**, 228 (1905).

[3]) Drude (Bulletin de la societé chem. de Paris **23**, 267 (1897) gibt als Dielektrizitätskonstante gemessen mit 73 cm bei 48° 9.9; Herr cand. chem. Nespital 10.8 gemessen mit 81 m bei 50° an. Philipp und Haynes (J. chem. soc. **87**, 998 (1905) geben eine Dielektrizitätskonstante von ungefähr 15 gemessen bei langen Wellen an. Als angenäherte Dielektrizitätskonstante wurde 14 angenommen, die in der weiteren Arbeit benutzt wurde.

[4]) Als Mittelwert aus Tabelle 19 (Z. physikal. Chem. **140**, 104 (1929).

dünnungen beginnt, die experimentell nicht mehr erreicht wurden. Bei dem Natriumpikrat, dem Natriumphenolat und dem Kaliumpikrat wurden die Grenzwerte, wie schon bemerkt, aus den Ionenbeweglichkeiten ermittelt.

2. Prüfung des Stokeschen Gesetzes und der Waldenschen Regel.

An dem Tetraäthylammoniumpikrat läßt sich die Forderung des Stokeschen Gesetzes, daß der Temperaturkoeffizient der Ionenbeweglichkeit mit der Zähigkeit übereinstimmt, beweisen. Die Äquivalentleitfähigkeit des Tetraäthylammoniumpikrates bei unendlicher Verdünnung bei 50° ist $\Lambda_\infty = 17.15$ und die Tangente des Neigungswinkels der Grenzgeraden $a = 228.9$. Die Äquivalentleitfähigkeit des Phenols bei unendlicher Verdünnung bei 97° ist $\Lambda_\infty = 51{,}4$, die Tangente des Neigungswinkels ist $a = 660$. Daraus ergibt sich: für $\frac{a}{\Lambda_\infty}$

Bei 50°: 13.0, bei 97°: 12.83.

Das vorhandene Zahlenmaterial läßt außerdem mit Hilfe der Waldenschen Regel $\Lambda_\infty \cdot \eta = \text{Const.}$ eine Nachprüfung zu.

Tetraäthylammoniumpikrat ergibt folgende Werte:

t =	50° C	97° C	
	0.562	0.559	im Mittel 0.561.

Dieser Wert stimmt mit den in anderen Lösungsmitteln erhaltenen überein. Zum Vergleich seien einige Messungen in anderen Lösungsmitteln angeführt *).

Tabelle 31.

Lösungsmittel	t°	Λ_∞	η	$\Lambda_\infty \cdot \eta$
Wasser	18	53.38	0.01056	0.563
Methylalkohol	25	102.9	0.00545	0.562
Äthylalkohol .	25	51.5	0.01097	0.565
Aceton	25	177.5	0.003158	0.561
Acetonitril . .	25	163.8	0.003438	0.562
Methylamin . .	−15	199	0.002847	0.563
				Mittelwert 0.5626

*) Vgl. Z. physikal. Chem. **140,** 118 (1929); **144,** 306 (1929); **153,** 44 (1931).

In Tabelle 32 sind ferner die Werte $\Lambda_\infty \cdot \eta$ für Tetramethylammoniumpikrat zusammengestellt.

Tabelle 32.

Lösungsmittel	t°	Λ_∞	η	$\Lambda_\infty \cdot \eta$
Äthylalkohol .	25	53.4	0.01087	0.585
Aceton	25	187.0	0.003158	0.591
Acetonitril . .	25	170.5	0.003438	0.586
Phenol	50	18.05	0.0327	0.590
				Mittelwert 0.588

Wie aus den Tabellen 31/32 ersichtlich ist, stimmt das Produkt $\Lambda_\infty \cdot \eta = \text{Const.}$ in Phenol gut mit dem in anderen Lösungsmitteln berechneten überein. Anschließend werden die Ionenbeweglichkeiten in Phenol berechnet und mit den Beweglichkeiten in anderen Lösungsmitteln verglichen.

3. Berechnung der Ionenbeweglichkeiten in Phenol.

Als Grundlage für die Berechnug der Ionenbeweglichkeiten diente das Pikrat-Ion, das mit $\lambda_A \cdot \eta = K = 0.267$ in Rechnung gesetzt wurde. Für die Beweglichkeit des Pikrat-Ions wird dann in Phenol

$$\frac{0.267}{\eta(C_6H_5OH)} = \frac{0.267}{0.0327} = 8.166 = 8.17 \text{ erhalten.}$$

Die weiteren Ergebnisse der Messungen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Anionenbeweglichkeiten bei 50° C.

Tabelle 33.

Solvens		Pikrat⁻	Cl⁻	Br⁻	I⁻	ClO_4	NO_3
Methylalkohol	λ	48.9	51.0	55.5	61.0	69.1	60.7
	$\lambda \cdot \eta$	0.267	0.297	0.303	0.334	0.378	0.332
Äthylalkohol .	λ	24.4	21.2	—	26.4	—	25.8
	$\lambda \cdot \eta$	0.268	0.232	—	0.290	—	0.28
Aceton	λ	84.5	105.1	—	116.0	116.0	—
	$\lambda \cdot \eta$	0.267	0.332	—	0.366	0.366	—
Acetonitril . .	λ	77.7	88.8	95.7	101.0	104.5	103.9
	$\lambda \cdot \eta$	0.267	0.305	0.329	0.347	0.359	0.357
Äthylenchlorid	λ	34.0	31.8	—	39.1	43.8	—
	$\lambda \cdot \eta$	0.267	0.250	—	0.308	0.343	—
Phenol	λ	8.17	8.81	9.7	10.3	11.2	10.9
	$\lambda \cdot \eta$	0.267	0.288	0.317	0.337	0.367	0.35

Kationenbeweglichkeiten bei 50° C

Tabelle 34.

Solvens		$(CH_3)_4N^+$	$(C_2H_5)_4N^+$	$(C_3H_7)_4N^+$	Na^+	K^+
Methylalkohol	l	66	54.1	—	46.0	53.9
	$l \cdot \eta$	0.360	0.296	—	0.251	0.294
Äthylalkohol	l	29.5	27.0	—	22.3	24.5
	$l \cdot \eta$	0.324	0.296	—	0.245	0.269
Aceton	l	102.5	93.0	72.1	68.6	69.6
	$l \cdot \eta$	0.323	0.296	0.228	0.217	0.220
Acetonitril	l	92.9	86.1	68.2	69.8	85.9
	$l \cdot \eta$	0.317	0.296	0.234	0.240	0.295
Äthylenchlorid	l	40.9	37.3	28.2	—	—
	$l \cdot \eta$	0.321	0.293	0.222	—	—
Phenol	l	9.88	8.99	6.73	5.2	6.2
	$l \cdot \eta$	0.323	0.294	0.220	0.17	0.20

Die Werte in Phenol zeigen eine befriedigende Übereinstimmung mit denen in anderen Lösungsmitteln. Für das Kation $N(C_4H_9)_4^+$ wurde l zu 4.96 und $l \cdot \eta$ zu 0.162 und für iso $N(C_5H_{11})_4^+$ l zu 4.34 und $l \cdot \eta$ zu 0.142 berechnet.

4. Anomale Leitfähigkeiten.

In hohen Konzentrationen durchlaufen die gemessenen Salze ein Minimum. Zahlreiche Forscher führen diese Anomalie auf physikalische oder chemische Faktoren zurück. Nach Ulich und Birr [1]) setzt die Ionen-Assoziation das Leitvermögen herab. Mit abnehmender Konzentration werden die Ionen weniger assoziiert und leiten deshalb besser. Mit zunehmender Konzentration wird die Assoziation immer stärker und die positiven und negativen Ionen wechseln regelmäßiger mit einander ab, und bilden gleichsam Schwärme. In diesen kann eine Verschiebung ganzer Schichten von positiven und negativen Ionen eintreten, die eine Erhöhung der Leitfähigkeit erklären würde. Nach Walden [2]) läßt sich das Minimum nach der Formel $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v_{v_{min.}}} = K$. berechnen. Setzt man $\varepsilon = 14$ und $K = 30—37.9$ [3]), so

[1]) Ulich und Birr, Zeitschrift für angewandte Chemie **41**, 10 (1928).

[2]) Walden, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, S. 238.

[3]) Walden, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, S. 238, Tabelle 1; Z. physikal. Chem. **147**, 15 (1930).

erhält man für die Verdünnung, bei der das Minimum liegen muß: $V_{min.} = \left[\frac{30}{14}\right]^3 = 9.8$ Liter als unterste Grenze,

bezw. $V_{min.} = \left[\frac{37.9}{14}\right]^3 = 19.8$ Liter.

An Hand des vorhandenen Zahlenmaterials soll diese Forderung nachgeprüft werden.

In den folgenden Tabellen sind unter V die Verdünnungen in der Nähe des Minimums angeführt, unter Λ stehen die dazugehörigen Äquivalentleitfähigkeiten.

Tetraäthylammoniumpikrat.
Tabelle 35.

V	Λ
20.18	5.852
13.02	5.833
11.31	**5.758**
9.835	5 842
7.716	5.846
6.224	5.944

Tetrabutylammoniumpikrat.
Tabelle 36.

V	Λ
16.87	4.655
14.45	4.598
11.98	4.5
10.57	**4.42**
8 144	4.425

Tetra-iso-amylammoniumpikrat.
Tabelle 37.

V	Λ
41.36	5.032
25.0	4.751
17.05	4.608

Tetraäthyl-ammoniumbromid.
Tabelle 38.

V	Λ
54.12	3.734
36.77	3.587
28.18	**3.579**
21.78	3.595

Tetraäthylammoniumnitrat.
Tabelle 39.

V	Λ
35.42	4.082
23.21	**3.965**
17.97	4.003

Monoäthylammoniumpikrat.
Tabelle 40.

V	Λ
26.75	0.935
19.69	0.911
14.83	0.909

Diäthylammoniumchlorid.
Tabelle 41.

V	Λ
42.14	0.8428
32.15	0.8104
15.86	**0.7936**
9.781	0.885
7.313	0.985

Natriumphenolat.
Tabelle 42.

V	Λ
18.94	0.4865
14.82	0.4717
12.11	0.4645
8.86	**0.4619**
7.23	0.4699

Wie aus den Tabellen 35 bis 42 ersichtlich ist, liegt das Minimum im Bereich der nach der Waldenschen Formel verlangten Verdünnung zwischen 28 und 8 Litern. Die Abweichungen von dem theoretischen Werte sind wohl hauptsächlich auf die Beeinflussung der Viskosität des Lösungsmittels durch das gelöste Salz zurückzuführen.

Auffällig ist es, daß das Minimum bei den schwachen Salzen in annähernd dem gleichen Konzentrationsbereich liegt wie bei den starken, obwohl der klassische Dissoziationsgrad α des Tetraäthylammoniumpikrates bei v = 11,311 α = 0,336 und der des Natriumphenolates bei v = 8,86 l α = 0,0298 ist. Weitgehende Rückschlüsse lassen sich auch insofern nicht ziehen, als die Viskositäten in diesen hohen Konzentrationen bei den einzelnen Salzen stark von einander abweichen.

Stärke der untersuchten Salze.

Aus Fig. 6/9 geht hervor, daß die untersuchten Salze starke Unterschiede in der Neigung der Quadratwurzelgeraden aufweisen. In Tabelle 43 sind die Salze nach steigendem Neigungswinkel geordnet.

Λ_∞ ist die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, a die Tangente des Neigungswinkels der Grenzgeraden. $\frac{a}{\Lambda_\infty}$ gibt den Quotienten aus a und Λ_∞ an. In der lezten Spalte befinden sich unter $a_{theor.}$ die Neigungswinkel, die nach der Forderung der Debye-Hückel-Onsagerschen Theorie zu erwarten sind. Nach obiger Theorie ist:

$$a_{theor.} = \frac{0.818 \cdot 10^6}{(D \cdot T)^{3/2}} \cdot z^2 \cdot \Lambda_\infty + \frac{82\,z}{(D \cdot T)^{1/2} \cdot \eta}$$

Setzt man für $D = 14$, $T = 323$, $z = 1$ und $\eta = 0.0327$, so erhält man für 50° C.

$$a_{\text{theor.}} = 2.690 \cdot \Lambda_\infty + 37.3.$$

Tabelle 43.

Salz	Λ_∞	$a_{\text{gef.}}$	$\frac{a}{\Lambda_\infty}$	$a_{\text{theor.}}$
Tetraisoamylammoniumpikrat . .	12.5	145	11.6	70.9
Tetrabutylammoniumpikrat . . .	13.1	160	12.2	72.7
Tetrapropylammoniumpikrat . . .	14.9	210	14.1	78.0
Tetraäthylammoniumpikrat . . .	17.15	228.9	13.0	83.6
Tetramethylammoniumpikrat . .	18.05	360	19.9	86
Tetraäthylammoniumchlorid . . .	17.8	375	21	85.3
Tetraäthylammoniumbromid . . .	18.7	410	22.9	87.8
Tetraäthylammoniumnitrat . . .	19.7	420	21.3	90.5
Tetraäthylammoniumjodid	19.3	470	24.4	89.4
Tetraäthylammoniumperchlorat .	20.2	510	25.2	91.8
Triäthylammoniumpikrat	17.8	580	32.6	85.3
Diäthylammoniumpikrat	18.3	980	53.5	86.8
Kaliumjodid	16.5	1100	66.7	81.8
Kaliumphenolat	16.5	1100	66.7	81.8
Natriumjodid	15.5	1200	75	79.2
Natriumphenolat	(15.5)	∼1400	∼ 90	79.2
Diäthylammoniumchlorid	(18.9)	∼1800	∼ 95	88.1
Kaliumpikrat	(14.4)	∼1500	∼105	78.0
Natriumpikrat	(13.4)	∼1900	∼140	73.6

Nach Walden kann man den Neigungswinkel der Grenzgeraden nach der Gleichung berechnen:

$$a = \frac{K}{\varepsilon \cdot \eta}\ ^{1}).$$

Es ergibt sich nach Einsetzung der verschiedenen Größen ($K = 65.7$; $\varepsilon = 14$) ein Wert von 143.5. Wie man aus der obenstehenden Tabelle sieht, liegt der nach der Debye-Hückel-Onsagerschen Theorie berechnete a-Wert bei den stärksten Salzen ungefähr 50% bis 70% zu

[1]) Walden, Leitvermögen der Lösungen **3**, 41 (1924).

niedrig, während der nach der Waldenschen Gleichung berechnete Wert für die stärksten Salze den Neigungswinkel gut wiedergibt. Die schwachen Salze zeigen keine Uebereinstimmung mit den berechneten α-Werten.

Eine weitere Vergleichsmöglichkeit für die Stärke der Salze bietet das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz. In der nachfolgenden Tabelle sind für einige Salze die Konstanten bei runden Konzentrationen zusammengestellt, die sich nach dem Gesetz

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\cdot v} \text{ ergeben, wobei } \alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} \text{ ist.}$$

Tabelle 44.

Salz	$v=$ 20000 l	$v=$ 10000 l	$v=$ 5000 l	$v=$ 2000 l	$v=$ 1000 l	$v=$ 500 l	$v=$ 200 l	$v=$ 100 l	K	Mittelwert
$(CH_3)_4N\cdot Pi$ . . .	3.168	3.881	4.779	5.591	6.882	8.241	10.74	14.57	$\cdot 10$	—
$(C_2H_5)_4N\cdot Pi$ . .	4 563	5.585	7.05	9.56	12.25	14.68	19.62	25.98	$\cdot 10$	—
$(C_2H_5)_4N\cdot Cl$ . .	2.922	2.956	3.313	3.342	3.668	4.037	5.488	6.853	$\cdot 10^{-4}$	$3.679 \cdot 10^{-4}$
$(C_2H_5)_4N\cdot Br$ . .	2 361	2.77	3.17	3.33	3.485	3.634	4.95	6.16	$\cdot 10^{-4}$	$3.38 \cdot 10^{-4}$
$(C_2H_5)_4N\cdot J$ . . .	2.006	2.351	2.59	2.54	2.692	3.034	3 818	4.406	$\cdot 10^{-4}$	$2.93 \cdot 10^{-4}$
$(C_2H_5)_4N\,ClO_4$.	1.932	2.21	2.355	2.368	2.512	2.716	3.357	4.728	$\cdot 10^{-4}$	$2.77 \cdot 10^{-4}$
$(C_2H_5)_4N\cdot NO_3$.	2.406	2.797	3.243	3.581	3.96	5.145	6.352	7.288	$\cdot 10^{-4}$	—
$(C_2H_5)_3NH\cdot Pi$.	1.313	1.395	1.463	1.803	2.018	2.248	2.985	3.94	$\cdot 10^{-4}$	$1.89 \cdot 10^{-4}$
$(C_2H_5)_2NH_2Pi$.	4.531	4.607	5.285	6.166	7.025	7.406	7.82	—	$\cdot 10^{-5}$	$6.12 \cdot 10^{-5}$
KOC_6H_5	3.156	3.38	3 64	4.11	4.504	4.95	4.97	—	$\cdot 10^{-5}$	$4.10 \cdot 10^{-5}$
KJ	3.10	3.313	3.485	3.768	3.91	4.305	—	—	$\cdot 10^{-5}$	$3.648 \cdot 10^{-5}$

Aus dieser Tabelle ergibt sich die gleiche Einteilung der Salze in starke und schwache, wie aus dem Neigungswinkel der Grenzgeraden. Die K-Werte sind bei den starken Salzen, d. h. den Pikraten der tetraalkylierten Ammoniumbasen und dem Nitrat, in dem Verdünnungsbereich von 20 000 bis 100 Litern als nicht konstant anzusehen, während die schwachen Salze in diesem Verdünnungsbereich angenäherte Konstanz zeigen. Die verschiedene Stärke der einzelnen Salze wird aus der nachstehenden Tabelle der α-Werte $= \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ bei 10 000 Litern ersichtlich.

[1]) Ohne V = 100 l.

Tabelle 45.

	$(CH_3)_4N^+$	$(C_2H_5)_4N^+$	$(C_3H_7)_4N^+$	$(C_4H_9)_4N^+$	$(C_5H_{11})_4N^+$	K^+	Na^+
Pi^- . . .	0.824	0.869	0.86	0.878	0.888	0.282	0.119
Cl^- . . .	—	0.789	—	—	—	—	—
NO_3^- . .	—	0.782	—	—	—	—	—
Br^- . . .	—	0.780	—	—	—	—	—
J^-	—	0.757	—	—	—	0.433	0.42
ClO_4^- .	—	0.747	—	—	—	—	—
$C_6H_5O^-$.	—	—	—	—	—	0.437	0.34

Die Reihenfolge der Salze bei gleichbleibendem Kation ist

$$Pi^- > Cl^- > NO_3^- > Br^- > J^- > ClO_4^-.$$

Als stärkstes Anion hebt sich wie in den anderen bisher näher untersuchten Lösungsmitteln das Pikrat-Ion ab. Die Reihenfolge der anderen Anionen ist vollständig vertauscht. Die Halogenionen ordnen sich in umgekehrter Reihenfolge ihrer Atomgewichte, d. h. mit steigendem Atomgewicht sinkt der Dissoziationsgrad, ein Verhalten, das bis jetzt in keinem anderen Lösungsmittel beobachtet wurde. Ebenso auffallend ist die Umkehr des Verhältnisses ClO_4:NO_3, von denen im Phenol das Nitration sich als das Stärkere erweist, im Gegensatz zu den bisherigen Beobachtungen in anderen Lösungsmitteln. Die Kationen Kalium und Natrium fügen sich in das Bild der übrigen näher bekannten Lösungsmittel, wie Alkohol, Aceton, Acetonitril usw., in denen Kaliumsalze stärker als Natriumsalze sind. Ebenso ordnen sich die Salze der tetraalkylierten Ammoniumbasen nach steigendem Atomgewicht.

Berechnung der Solvatationszahlen in Phenol [1]).

Anschließend folgt eine Zusammenstellung der Solvatationszahlen für die Halogen- und Alkali-Ionen in Phenol. Sie wurden über den Radius r des Ions, der sich nach dem Stokes'schen Gesetz aus

$$l \cdot \eta_l = \frac{8.15 \cdot 10^{-9}}{r}$$

ergibt, berechnet unter der Annahme einer festhaftenden

[1]) Vgl. Ulich, Ionenbeweglichkeiten (Fortschr. d. Chemie **18**, Heft 10, S. 50). Ulich, Trans. Faraday Soc. **23**, 391 (1927). Ulich und Birr, Z. angew. Chem. **41**, 466 (1928).

Hülle von Lösungsmittelmolekülen um das wandernde Ion. Als Dichte des Phenols in der Solvatationshülle wurde der doppelt gemessene Wert angenommen, um der engeren Packung des Lösungsmittels durch die Einwirkung der Ionenladung Rechnung zu tragen. Die so gefundenen Werte sind mit denen von Ulich[2]) für Methyl-, Äthyl-Alkohol und Aceton und von Walden und Birr[3]) für Acetonitril erhaltenen zusammengestellt.

Tabelle 46.

Solvens	Li^+	Na^+	K^+	Cl^-	Br^-	J^-
Methylalkohol .	7	5—6	4	4	3	1
Äthylalkohol . .	6	4	3—4	4	4	2
Acetonitril . . .	9	6	3	2	1—2	0—1
Aceton	4	4—5	4	2	1	0—1
Phenol	—	6	4	1	0—1	0

Die Tabelle zeigt die starke Bevorzugung der Kationen gegenüber den Anionen bei der Solvatation.

Zusammenfassend läßt sich über Phenol im Vergleich zu den anderen Lösungsmitteln Folgendes sagen:

Phenol gehört zu der Klasse der differenzierenden Lösungsmittel, die die typischen Elektrolyte in starke und schwache Salze trennen, trotzdem man erwarten sollte, daß es durch die OH-Gruppe sich in die Reihe der nivellierenden Lösungsmittel einreihen würde. Jedoch ist sein Differenzierungsvermögen nicht so ausgesprochen wie bei dem Aceton oder Äthylenchlorid, zwischen denen es der Dielektrizitätskonstante nach steht, sondern es nähert sich mehr dem Acetonitril, wie aus dem nachfolgenden Vergleich des Verhältnisses der α-Werte bei 2000 Liter Verdünnung für Tetraäthylammoniumpikrat und Diäthylammoniumchlorid in diesem Lösungsmittel hervorgeht, wenn man den α-Wert für Tetraäthylammoniumpikrat in den betreffenden Lösungsmitteln = 1 setzt.

---

[2]) Vgl. Ulich, Ionenbeweglichkeiten, loc. cit.

[3]) Vgl. Walden und Birr, Z. physikal. Chem. **144**, 313 (1929).

Tabelle 47

Solvens	$(C_2H_5)_{1.}N{\cdot}Pi$	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$
Acetonitril	1	0.33
Phenol	1	0.26
Aceton	1	0.11
Äthylenchlorid	1	0.0

In Äthylalkohol z. B. ergibt sich dieses Verhältnis wie 1 : 0.97.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Dichten von Phenol bei 50° C, 67.5° und 97° und die Viskositäten bei 50° und 97° C bestimmt.
2. Es werden Leitfähigkeitsmessungen bei 50° C bis zu Verdünnungen von $V = 20\,000$ Liter pro Mol an folgenden 22 Salzen durchgeführt (Eigenleitfähigkeit $= 1.3$ bis $9 \cdot 10^{-8}$): Tetramethylammoniumpikrat, Tetraäthylammoniumpikrat, Tetraäthylammoniumchlorid, Tetraäthylammoniumbromid, Tetraäthylammoniumjodid, Tetraäthylammoniumperchlorat, Tetraäthylammoniumnitrat, Tetrapropylammoniumpikrat, Tetrabutylammoniumpikrat, Tetra-iso-amylammoniumpikrat, Monoäthylammoniumpikrat, Diäthylammoniumpikrat, Diäthylammoniumchlorid, Triäthylammoniumpikrat, Lithiumpikrat, Lithiumperchlorat, Natriumpikrat, Natriumjodid, Natriumphenolat, Kaliumpikrat, Kaliumjodid und Kaliumphenolat, sowie an Pikrinsäure. Tetraäthylammoniumpikrat wurde außerdem bei 97° C gemessen.
3. Es wird die Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes gezeigt.
4. Die Waldensche Regel $\Lambda_\infty \cdot \eta = \text{Const.}$ wird an Tetraäthylammoniumpikrat und an Tetramethylammoniumpikrat geprüft und Ionenbeweglichkeiten, ausgehend vom Pikration, berechnet.
5. Das Minimum der Leitfähigkeit bei hohen Konzentrationen, wird aus den vorhandenen Meßresultaten aufgesucht. Es wird gezeigt, daß es in Phenol möglich ist, mit Hilfe der von Walden aufgestellten Regel die Lage des Minimums zu bestimmen.
6. Die Stärke der Salze wird näher charakterisiert durch die Neigung der Quadratwurzelgeraden und durch das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz.
7. Es wurden die Solvatationszahlen der Alkali- und Halogen-Ionen in Phenol berechnet und die Stellung des Phenols zu den anderen uns näher bekannten Solventien besprochen.

Am Ende dieser Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W a l d e n , meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen, für das Wohlwollen, und das rege Interesse, welches er dem Fortgang meiner Arbeit entgegengebracht hat. Ebenso möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. U l i c h und Herrn Dr. B i r r für die Unterstützung danken, die sie mir bei der Anfertigung meiner Arbeit zuteil werden ließen.

Lebenslauf.

Ich, Alfred Gaertner, wurde am 27. Juni 1903 in Mölke in Schlesien als Sohn des Bergwerksdirektors Dr. Adrian Gaertner und seiner Ehefrau Kunigunde geb. Linnartz geboren. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit und bin katholischer Konfession. Von Ostern 1913 bis Ostern 1918 besuchte ich die höhere Knabenschule in Neurode in Schlesien und von Ostern 1918 an das humanistische Gymnasium in Glatz. Dort bestand ich Ostern 1923 das Abiturientenexamen. Von S. S. 1923 bis W. S. 1924/25 besuchte ich zum Studium der Chemie die Universität Breslau. Ab S. S. 1925 setzte ich mein Studium an der Universität Rostock fort, wo ich am 14. März 1927 das erste Verbandsexamen bestand. Am 23. November 1928 legte ich die organische Prüfung zum zweiten Verbandsexamen bei Herrn Prof. Dr. Stoermer und am 20. Dezember 1928 die Prüfung über anorganische und physikalische Chemie bei Herrn Prof. Dr. Walden ab. Nach Ablegung des zweiten Verbandsexamens hatte Herr Prof. Dr. Walden die Güte, mir das Thema für die vorliegende Arbeit zu stellen.